

PRODUCTION OF FATTY ACID ESTER AND FUEL COMPRISING THE SAME

Patent number: JP2000143586

Publication date: 2000-05-23

Inventor: SASAKI TOSHIO; SUZUKI TOMOYUKI; OKADA FUMIO

Applicant: SUMITOMO CHEMICAL CO

Classification:

- **international:** C07C69/30; C07C67/02; C10L1/18; C11C1/00

- **european:** C07C67/03; C10L1/02D; C10L1/18E; C10M101/04

Application number: JP19990029940 19990208

Priority number(s): JP19990029940 19990208; JP19980255285 19980909

Also published as:

 EP0985654 (A1)

 US6187939 (B1)

 CA2282067 (A1)

 EP0985654 (B1)

 CN1142993C (C)

 AU758877 (B2)

[less <<](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2000143586

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a fatty acid ester from oil-and-fat and an alcohol by a simple means in high yield, and to obtain a fuel comprising the fatty acid ester. **SOLUTION:** This method for producing a fatty acid ester from oil-and-fat and an alcohol comprises conducting a reaction under such conditions that the oil-and-fat and/or the alcohol stand in a supercritical state in the absence of catalyst. When this method is applied to waste oil-and-fat, a useful fuel or the like can be easily produced; therefore this method is useful in view of resource recycling and pollution control.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-143586

(P2000-143586A)

(43)公開日 平成12年5月23日 (2000.5.23)

(51) Int.Cl.
 C 07 C 69/30
 67/02
 C 10 L 1/18
 C 11 C 1/00

識別記号

F I
 C 07 C 69/30
 67/02
 C 10 L 1/18
 C 11 C 1/00

テマコード(参考)
 4 H 0 0 6
 4 H 0 1 3
 Z 4 H 0 5 9

審査請求 未請求 請求項の数13 O.L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平11-29940

(22)出願日 平成11年2月8日 (1999.2.8)

(31)優先権主張番号 特願平10-255285

(32)優先日 平成10年9月9日 (1998.9.9)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 佐々木 俊夫

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72)発明者 鈴木 智之

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(74)代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 脂肪酸エステルの製造方法および脂肪酸エステルを含む燃料

(57)【要約】

【課題】油脂とアルコールから、簡便な方法で、高収率で脂肪酸エステルを製造する方法および該脂肪酸エステルを含む燃料等を提供する。

【解決手段】[1]油脂とアルコールから脂肪酸エステルを製造する方法において、触媒を添加せず、油脂および/またはアルコールが超臨界状態になる条件で反応させる脂肪酸エステルの製造方法。

[2]油脂が廃油脂である[1]の脂肪酸エステルの製造方法。

[3]上記[1]または[2]記載の製造方法により製造された脂肪酸エステルを含む燃料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】油脂とアルコールから脂肪酸エステルを製造する方法において、触媒を添加せず、油脂および／またはアルコールが超臨界状態になる条件で反応させることを特徴とする脂肪酸エステルの製造方法。

【請求項2】アルコールが超臨界状態になる条件で反応させることを特徴とする請求項1記載の脂肪酸エステルの製造方法。

【請求項3】圧力25.0 MPa以下で反応させる請求項1又は2記載の脂肪酸エステルの製造方法。

【請求項4】アルコールが、下記一般式(1)で示されるものである請求項1～3記載の脂肪酸エステルの製造方法。

【化1】R-OH (1)

(Rは炭素数1から10のヒドロカルビル基、または炭素数2から10の、ヒドロカルビロキシル基で置換されたヒドロカルビル基を示す。)

【請求項5】一般式(1)のRが炭素数1～4のアルキル基である請求項4記載の脂肪酸エステルの製造方法。

【請求項6】一般式(1)のRがメチル基またはエチル基である請求項5記載の脂肪酸エステルの製造方法。

【請求項7】一般式(1)のRがメチル基である請求項6記載の脂肪酸エステルの製造方法。

【請求項8】油脂が廃油脂である請求項1～7記載の脂肪酸エステルの製造方法。

【請求項9】油脂が廃食用油である請求項1～7記載の脂肪酸エステルの製造方法。

【請求項10】請求項1～9記載の製造方法により製造された脂肪酸エステルを含む燃料。

【請求項11】請求項1～9記載の製造方法により製造された脂肪酸エステルを含むディーゼル燃料。

【請求項12】請求項1～9記載の製造方法により製造された脂肪酸エステルを含む潤滑油基油。

【請求項13】請求項1～9記載の製造方法により製造された脂肪酸エステルを含む燃料油添加剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は油脂とアルコールを反応させる脂肪酸エステルの製造方法および該製造方法により得られる脂肪酸エステルを含む燃料に関する。

【0002】

【従来の技術】油脂は、トリグリセリドと呼ばれる脂肪酸とグリセリンのエステルが主成分であり、油脂とアルコールを用いたエステル交換処理により得られる脂肪酸エステルは、工業原料や医薬品等に広く用いられている。

【0003】油脂をアルコールと反応させてエステル交換することにより、従来の鉱物油にかわる、脂肪酸エステルを含むディーゼル燃料や潤滑油基油を製造する方法が報告されている。例えば、特開平9-235573号

公報および特開平7-197047号公報では、苛性ソーダの存在下で廃食用油とメタノールを反応させてディーゼル燃料を製造している。

【0004】また、米国特許第5713965号明細書には、ヘキサン溶媒中、リバーゼの存在下で油脂とアルコールから脂肪酸エステルを含むディーゼル燃料および潤滑油を製造する手法が開示されている。

【0005】さらに、加圧下で触媒を添加して油脂とアルコールから脂肪酸エステルの製造を行う例も知られて

いる(Ullmann Enzyklopädie der technischen Chemie、第4版、第11巻(1976年)、432頁)。すなわち、10 MPa、240°C、7～8倍過剰のメタノールの条件下、アルカリ触媒もしくは亜鉛触媒を用いて反応を行っている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】これらの、触媒を添加して行う脂肪酸エステルの製造方法は、脂肪酸塩、脂肪酸等の副生による収率の低下、触媒や脂肪酸塩の除去のための工程の複雑化といった問題点があり、より簡便な方法で、高収率で脂肪酸エステルを製造する方法が望まれていた。また、廃油脂は、従来、そのまま流したり、凝固剤により処理して捨てられたり、焼却したり、土に埋められていたが、環境分解性が悪いため、近年公害問題として注目されており、廃油脂から触媒を添加せずにディーゼル燃料等脂肪酸エステルを含む有用物質を製造する方法は、公害問題、資源の再利用の観点から、有用である。かかる状況において、本発明の目的は、油脂とアルコールから、簡便な方法で、高収率で脂肪酸エステルを製造する方法および該脂肪酸エステルを含む燃料等を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、油脂とアルコールを反応させて脂肪酸エステルを製造する方法および脂肪酸エステルを含む燃料について鋭意研究を続け、触媒を添加せず、超臨界状態になる条件で反応を行えば、高収率で反応が進行することを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、下記[1]～[13]に係るものである。

40 [1] 油脂とアルコールから脂肪酸エステルを製造する方法において、触媒を添加せず、油脂および／またはアルコールが超臨界状態になる条件で反応させる脂肪酸エステルの製造方法。

[2] アルコールが超臨界状態になる条件で反応させる[1]記載の脂肪酸エステルの製造方法。

[3] 圧力25.0 MPa以下で反応させる[1]又は[2]記載の脂肪酸エステルの製造方法。

[4] アルコールが、下記一般式(1)で示されるものである[1]～[3]記載の脂肪酸エステルの製造方法。

【化2】 $R-OH$ (1)

(Rは炭素数1から10のヒドロカルビル基、または炭素数2から10の、ヒドロカルビロキシル基で置換されたヒドロカルビル基を示す。)

[5] 一般式(1)のRが炭素数1~4のアルキル基である[4]記載の脂肪酸エステルの製造方法。

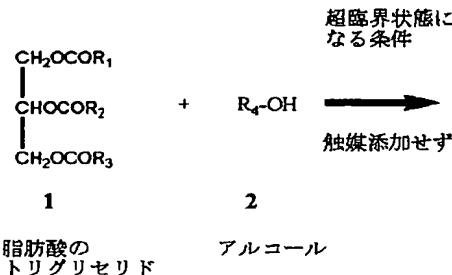
[6] 一般式(1)のRがメチル基またはエチル基である[5]記載の脂肪酸エステルの製造方法。

[7] 一般式(1)のRがメチル基である[6]記載の脂肪酸エステルの製造方法。

[8] 油脂が廃油脂である[1]~[7]記載の脂肪酸エステルの製造方法。

[9] 油脂が廃食用油である[1]~[7]記載の脂肪酸エステルの製造方法。

*

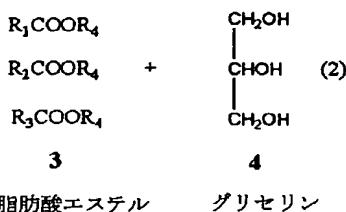


10 [0008]

【発明の実施の形態】本発明の製造方法の主反応は、次の反応式(2)で示される。

[0009]

【化3】



[0010] (式中、R₁、R₂、R₃は互いに独立に、脂肪酸の炭素鎖を示す。R₁~R₃の炭素数は油脂の種類によって異なる。R₄はヒドロカルビロキシル基で置換されていてもよいヒドロカルビル基を示す)

[0011] 本発明で使用する油脂は、反応式(2)に示される脂肪酸のトリグリセリド1を主として含む物質であり、天然油脂でも合成油脂でも良い。油脂には、代表的なものとして、ラード脂、ニワトリ脂、バター脂、牛脂、ココアバター脂、トウモロコシ油、ラッカセイ油、棉実油、ダイズ油、ヤシ油、オリーブ油、サフラン油、アマニ油、ココナッツ油、カシ油、アーモンド油、アンズの仁油、牛骨脂、クログルミ油、ヒマシ油、大風子油、シナ脂、タラ肝油、綿実ステアリン、ゴマ油、鹿脂、イルカ脂、イワシ油、サバ油、馬脂、豚脂、骨油、アマニ油、羊脂、牛脚油、バーム油、バーム核油、ネズミイルカ油、サメ油、マッコウクジラ油、桐油、鯨油などがあげられるが、これらには限定されない。また、これらの油脂が複数混合したもの、ジグリセリドやモノグリセリドを含む油脂、一部、酸化、還元等の変性を起こした油脂でもよい。

[0012] 油脂中には油脂以外の成分が混入していてもよい。具体的には、原油、重油、軽油、鉱物油、精油、石炭、脂肪酸、糖類、金属粉、金属塩、蛋白質、アミノ酸、炭化水素、コレステロール、フレーバー、色素化合物、酵素、香料、アルコール、纖維、樹脂、ゴム、塗料、セメント、洗剤、芳香族化合物、脂肪族化合物、スス、ガラス、土砂、含窒素化合物、含硫黄化合物、含

* [10] 上記[1]~[9]記載の製造方法により製造された脂肪酸エステルを含む燃料。

[11] 上記[1]~[9]記載の製造方法により製造された脂肪酸エステルを含むディーゼル燃料。

[12] 上記[1]~[9]記載の製造方法により製造された脂肪酸エステルを含む潤滑油基油。

[13] 上記[1]~[9]記載の製造方法により製造された脂肪酸エステルを含む燃料油添加剤。以下、本発明について詳細に説明する。

10 [0008]

【発明の実施の形態】本発明の製造方法の主反応は、次の反応式(2)で示される。

[0009]

【化3】

リン化合物、含ハロゲン化合物などがあげられるが、これには限定されない。

[0013] 油脂中に含まれる上述の物質は、反応に関与する可能性がある場合、例えば、反応を阻害する可能性がある場合、固体であり製造プロセスで閉塞の可能性がある場合等には、反応前にろ過、蒸留等の手法を用いて取り除いておくのが好ましい。蒸留の方法としては、減圧蒸留、水蒸気蒸留、分子蒸留、抽出蒸留などがあげられるが、これには限定されない。本発明において、油脂としては、廃油脂、あるいは廃食用油等も使用可能である。

[0014] 本発明で使用するアルコール(反応式(2)の2)は特に限定されないが、一般式

【化4】 $R-OH$ (1)

(Rは炭素数1から10のヒドロカルビル基、または炭素数2から10の、ヒドロカルビロキシル基で置換されたヒドロカルビル基を示す。)で示されるアルコールが好ましい。

[0015] Rのうち炭素数1から10のヒドロカルビル基としては、例えば、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基などがあげられる。

[0016] Rがアルキル基であるアルコールとしては、メタノール、エタノール、n-ブロノール、イソブロノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ヘプタノールなどが例示される。

[0017] Rがアラルキル基であるアルコールとして

はベンジルアルコール、 α -フェネチルアルコール、 β -フェネチルアルコールが例示され、ベンジルアルコールが好ましい。

【0018】Rがアルケニル基であるアルコールとしては、アリルアルコール、1-メチルアリルアルコール、2-メチルアリルアルコール、3-ブテン-1-オール、3-ブテン-2-オールなどが例示され、アリルアルコールが好ましい。

【0019】Rがアルキニル基であるアルコールとしては、2-プロピン-1-オール、2-ブチン-1-オール、3-ブチン-1-オール、3-ブチン-2-オールなどが例示される。

【0020】Rが炭素数2から10の、ヒドロカルビロキシル基で置換されたヒドロカルビル基であるアルコールとしては、2-メトキシエタノール、2-メトキシブロパノール、3-メトキシブタノールなどが例示される。

【0021】この中で、アルコールとしては、Rが炭素数1から4のアルキル基であることが好ましい。具体的には、Rがメチル基であるメタノール、Rがエチル基であるエタノール、Rがプロピル基であるブロパノール、Rがイソプロピル基であるイソブロパノール、Rがn-ブチル基であるn-ブタノール、Rがイソブチル基であるイソブタノール、Rがt-ブチル基であるt-ブタノールが好ましく、より好ましくはメタノール、エタノールであり、さらに好ましくはメタノールである。アルコールは、単独でも、二種以上を混合して用いても良い。また、アルコールは、光学異性体が存在する場合には、光学異性体も含む。

【0022】式(2)の反応で製造される脂肪酸エステル3には、代表的なものとして、吉草酸、カブロン酸、エナトン酸、カブリル酸、ペラルゴン酸、カブリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ベンタデシル酸、バルミチン酸、ヘブテデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベベン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘブタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブライジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸、ネルボン酸、リシノール酸、(+)-ヒドノカルビン酸、(+)-チャウルム-グリニ酸などのエステルがあげられるが、これには限定されない。エステルのアルコール残基は、使用したアルコールにより決まる。例えば、アルコールとしてメチルアルコールを使用した場合にはメチルエステル、エチルアルコールを使用した場合には、エチルエステルが得られる。また、脂肪酸残基に光学異性体が存在する場合には、光学異性体も含む。また、本製造方法においては、脂肪酸エステルの他に主生成物として、グリセリン 4

が生成する。

【0023】次に本発明の反応条件について具体的に説明する。本発明の製造方法においては、触媒を添加せずに、油脂および/またはアルコールが超臨界状態になる条件で反応させることを特徴とする。

【0024】本発明でいう超臨界状態とは次の状態をいう。物質には、固有の気体、液体、固体の三態があり、さらに、臨界温度以上になると、圧力をかけても縮しない流体相がある。この状態を超臨界状態という。超臨界状態にある流体は液体や気体の通常の性質と異なる性質を示す。超臨界状態の流体の密度は液体に近く、粘度は気体に近く、熱伝導率と拡散係数は気体と液体の中間的性質を示す。“液体ではない溶媒”であり、低粘性、高拡散性のために物質移動が有利となり、また高伝熱性のために高い熱移動性を得ることができる。このような特殊な状態であるため、超臨界状態では、通常の気相液相状態よりも反応性が高くなり、エステル交換反応がより促進される。

【0025】「油脂および/またはアルコールが超臨界状態になる条件」とは、以下に示す、(a)～(c)の条件を含む。

(a) 油脂とアルコールの混合物が超臨界状態になる温度条件。

(b) アルコールが超臨界状態になる温度条件。

(c) 油脂が超臨界状態になる温度条件。

上記のうち(a)または(b)の条件で反応を行うことが好ましい。

【0026】(b)の条件としては具体的には、アルコールとしてメタノールを使用する場合には、メタノールの臨界温度は240°Cなので、温度240°C以上で反応を行う。また、エタノールを使用する場合にはエタノールの臨界温度は243°Cなので、温度243°C以上で反応を行う。ブロパノールの場合には、臨界温度は264°Cなので、温度264°C以上で反応を行う。ブタノールを使用する場合には、臨界温度は287°Cなので温度287°C以上で反応を行う。イソブロパノールを使用する場合には、臨界温度は236°Cなので温度236°C以上で反応を行う。イソブタノールを使用する場合には、臨界温度は275°Cなので温度275°C以上で反応を行う。t-ブタノールを使用する場合には、臨界温度は233°Cなので温度233°C以上で反応を行う。

【0027】反応温度の上限は限定的ではないが、400°C以下が好ましい。反応圧力の上限も限定的ではないが、反応装置の耐圧を増すために、コストがかかるので、25.0 MPa以下であることが好ましい。

【0028】本発明は触媒を添加しないことを特徴とする。ここで、添加しないとは、触媒を添加しないか、ごく少量、例えば油脂に対して0.1重量%以下しか添加しないことを意味する。触媒を添加しないことにより、一連の工業プロセスの簡略化、コスト削減を達成できる

メリットがある。また、脂肪酸塩もしくは遊離した脂肪酸等の副生物も生成せず、高収率で脂肪酸エステルを製造することができる。ここに触媒とは、公知のアルカリ触媒、亜鉛触媒等をいい、アルカリ触媒としては例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド、アルカリ土類金属のアルコキシド、アルカリ金属のカーボネート、アルカリ土類金属のカーボネート、アルカリ金属のチタネート、アルカリ土類金属のチタネート等があげられる。

【0029】本発明において反応時間は、油脂およびアルコールの種類、反応条件、及び要求される収率等により適宜決定されるが、一般に1~480分が好ましく使用できる。反応時間が1分より短いと反応が十分に進行しない。また、480分以上の条件はコスト上好ましくない。

【0030】油脂中の脂肪酸のトリグリセリド（反応式（2）の1）1モルに対するアルコールのモル比は使用する油脂及びアルコール等の種類により適宜決定されるが、モル比3~1000の範囲が好ましく使用できる。

【0031】本反応は種々の反応態様で実施できる。たとえば、バッチ方式で行っても良いし、流通方式で行っても良い。また、本発明において、脂肪酸とアルコールは、反応中、均一に混合していくても良いし、反応できる状態にある限り、二層に分離していくてもよい。二層に分離している場合には、例えば、攪拌下反応を行うことにより二層の接触面積を大きくすることにより、反応をさらに効率よく進めることができる。

【0032】反応終了後の反応混合物は、脂肪酸エステル、グリセリン、過剰の未反応アルコールを含み、さらに未反応の原料、その他の不純物を含むこともある。この反応混合物から、それぞれの用途に必要な純度まで、脂肪酸エステルを精製する。精製の方法は、特に限定されず、製造される脂肪酸エステルの性質に応じて、蒸留、抽出等一般的な方法が適用できる。例えば、反応後、減圧蒸留により未反応のアルコールを気化させて回収し、常圧に戻して生成した脂肪酸エステルおよび脂肪酸エステルを含む燃料を得る。未反応のアルコールの分離には、減圧蒸留等の蒸留の他にも代表的なものとしてミキサー式抽出、液液抽出、パルスコラムを用いた抽出、ジェット式抽出、ボドビエルニアク回転抽出などがあげられるが、これには限定されない。また、アルコールを完全に分離して、脂肪酸エステルのみを取り出してもよいし、アルコールが残留している状態で回収してもよい。

【0033】本発明の方法で製造される脂肪酸エステルは、原料の油脂の構造によるが、天然油脂を使用する場合は、一般に数種の脂肪酸エステルの混合物になる。この場合には、用途に応じ、混合物のままで使用することもできるし、必要に応じて特定の脂肪酸エステルのみを取り出してもよい。また、アルコールが残っている状態で回収してもよい。

できる。

【0034】上記のようにして製造した脂肪酸エステルは、ディーゼル燃料などの燃料、潤滑油基油、燃料油添加剤等にその用途の要求に応じて、単独で、あるいは、他の成分と混合して使用することができる。

【0035】新編自動車工学ハンドブック（社団法人自動車技術会編）によると、ディーゼル燃料として用いる場合には、着火性、粘度が重要になる。比較的低粘度の脂肪酸エステルを用いると摩耗や焼き付けの原因となるため、ディーゼル機関に適合した粘度の脂肪酸エステルを用いる必要がある。また、分子量が高すぎると臭気や排煙の原因となるので、そのような脂肪酸エステルは好ましくない。例えば、脂肪酸メチルエステル、脂肪酸エチルエステル、脂肪酸イソプロピルエステル、脂肪酸イソブチルエステル等がディーゼル燃料として好ましく用いられる。このなかで脂肪酸イソプロピルエステル、脂肪酸イソブチルエステルは低温時において特性の高いディーゼル燃料となる。潤滑油基油として用いる場合にも、粘度が重要になる。夏季用としては高い潤滑性を出すために比較的高粘度であることが望まれるが、冬季や低温の場所で使用する場合には比較的低粘度、低流动性の脂肪酸エステルが望まれる。そのため、幅広い範囲の脂肪酸エステルが潤滑油基油として使用できる。燃料油添加剤としては、主として摩擦を少なくする目的で脂肪酸エステルを燃料に添加する。潤滑油とほぼ同じ役割をしており、潤滑油基油と同様の性質が望まれる。

【0036】製造した脂肪酸エステルは、用途により、使用上問題なければ、その範囲において、反応終了後の反応混合物に含まれるグリセリン、過剰の未反応アルコール、さらに未反応の油脂、その他の不純物を含んでいても良い。また、用途の必要に応じ、本発明の各条件下において、反応を繰り返す等により、さらに転化率を向上させることができる。

【0037】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例における反応物および生成物の量は、ガスクロマトグラフィー質量分析装置（横河電機製）を用いて検出した各物質の全イオン量をもとに、面積百分率法を用いて求めた。油脂の転化率は反応後に残存した油を分取し、反応前後の油の重量から計算した。なお、実施例および比較例においては、実施例9で新品のダイズ油を用いたのを除き、油脂として、廃油脂の一種である廃ダイズ油を用いた。

【0038】実施例1

廃ダイズ油4.317gとメタノール1.713gをオートクレーブ（SUS316製、長さ15cm、内径0.4cm、内容積9ml）に仕込み、オープン中に横置きで設置して、300°Cまで昇温し反応を開始し、攪拌せずに、反応を行った。30分後オートクレーブを急

冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。上記の方法により生成物を同定したところ、脂肪酸メチルエステルが主生成物であり、廃ダイズ油の転化率は100重量%であった。本オートクレーブには、圧力計が付属しないため、反応中の圧力を推定するため、下記の実験を行った。すなわち、同一のオートクレーブに圧力計を付け、同量の廃ダイズ油とメタノールを仕込み、サンダバスにて同一温度まで昇温して、圧力を測定した。反応中の圧力の推定値は6.5 MPaであった。結果を表1に示す。

【0039】実施例2～3、比較例1

反応温度を変化させた他は実施例1と同様の方法で行った。結果を表1に示す。220°Cでは240°C以上で反応させた場合に比較し転化率が著しく低いことが分かる。

【0040】実施例4

廃ダイズ油5.509gとメタノール1.016gをオートクレーブ(SUS316製、内容積9m1)に仕込み、サンダバスにて300°Cまで昇温し反応を開始した。30分後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。上記の方法*

*により生成物を同定したところ、脂肪酸メチルエステルが主生成物であり、廃ダイズ油の転化率は95重量%であった。実施例1と同じ方法で測定した反応時の圧力の推定値は0.4 MPaであった。結果を表1に示す。

【0041】実施例5～6、比較例2

反応温度を変化させた他は実施例4と同様の方法で行った。結果を表1に示す。220°Cでは240°C以上で反応させた場合に比較し転化率が著しく低いことが分かる。

10 【0042】実施例7～8

反応温度、時間を変化させた以外は、実施例1と同じ方法で実施した。結果を表1に示す。実施例8の条件においては、反応時間が10分間と短いのにもかかわらず、100%の転化率で反応が進行している。

【0043】実施例9

油脂として、新品のダイズ油(和光純薬製)を用いた以外は、実施例1と同様の方法で実施した。結果を表1に示す。新品のダイズ油を用いても、廃ダイズ油同様、高転化率で反応が進行した。

20 【0044】

【表1】

	温度(°C)	圧力(MPa)	時間(分)	メタノール比	廃ダイズ油転化率(重量%)	廃ダイズ油仕込み量(g)	メタノール仕込み量(g)
実施例1	300	(6.5)	30	10	100	4.317	1.713
実施例2	270		30	10	75	4.324	1.743
実施例3	250		30	10	29	4.313	1.712
比較例1	220		30	10	10	4.301	1.793
実施例4	300	(0.4)	30	5	95	5.509	1.016
実施例5	270		30	5	32	5.524	1.089
実施例6	250		30	5	29	5.496	1.035
比較例2	220		30	5	4	5.45	1.05
実施例7	300	(7.5)	30	20	100	3.636	2.525
実施例8	350	(14)	10	20	100	5.218	1.096
実施例9	300		30	10	100	4.362	1.759

オートクレーブは横置きで反応

【0045】実施例1～9、比較例1、2では、オートクレーブの側面を下にしてオープンに置き(横置き)、油脂とメタノールの接触面積を大きくして反応を行った。

【0046】実施例10

廃ダイズ油0.396gとメタノール5.734gをオートクレーブ(SUS316製、内容積20m1、圧力計付、内径1.5cm、長さ10cm、日東高圧製)に仕込み、オートクレーブ内の空気をアルゴンガスで置換した後、サンダバスにて300°Cまで昇温し反応を開始した。反応時の圧力は10 MPaであった。30分後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。上記の方法により定量したところ、廃ダイズ油の転化率は100重量%で、0.463gの脂肪酸メチルエステルを得た。結果を表2に示す。

【0047】実施例11

廃ダイズ油0.367gとメタノール3.737gをオ

ートクレーブ(SUS316製、長さ15cm、内径0.4cm、内容積9m1、圧力計付)に仕込み、オートクレーブ内の空気をアルゴンガスで置換した後、サンダバスにて250°Cまで昇温し反応を開始した。反応時の圧力は10 MPaであった。1時間後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。上記の方法により定量したところ廃ダイズ油の転化率は100重量%で、0.394gの脂肪酸メチルエステルを得た。結果を表2に示す。

【0048】実施例12

廃ダイズ油0.305gとメタノール3.759gをオートクレーブ(SUS316製、内容積9m1、圧力計付)に仕込み、オートクレーブ内の空気をアルゴンガスで置換した後、サンダバスにて240°Cまで昇温し反応を開始した。反応時の圧力は10 MPaであった。30分後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。上記の方法により定量したところ廃ダイズ油の転化率は74重量%、

0.124 g の脂肪酸メチルエステルを得た。結果を表2に示す。

【0049】比較例3

廃ダイズ油0.325 g とメタノール3.738 g をオートクレーブ (SUS316製、内容積9 m l、圧力計付) に仕込み、オートクレーブ内の空気をアルゴンガスで置換した後、サンドバスにて180°Cまで昇温し反応を開始した。反応時の圧力は4 MPa であった。60分後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。上記の方法により定量したところ廃ダイズ油の転化率は30重量%であった。結果を表2に示す。

【0050】実施例13

廃ダイズ油2.117 g とメタノール5.991 g をオートクレーブ (SUS316製、内容積20 m l、圧力計付、内径1.5 cm、長さ10 cm、日東高圧製) に仕込み、オートクレーブ内の空気をアルゴンガスで置換した後、サンドバスにて300°Cまで昇温し反応を開始した。反応時の圧力は9 MPa であった。30分後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。上記の方法により定量したところ*

10

20 【表2】

*ろ廃ダイズ油の転化率は60重量%で、0.572 g の脂肪酸メチルエステルを得た。結果を表2に示す。

【0051】比較例4

廃ダイズ油0.350 g とメタノール1.508 g をオートクレーブ (SUS316製、内容積9 m l、圧力計付) に仕込み、オートクレーブ内の空気をアルゴンガスで置換した後、サンドバスにて200°Cまで昇温し反応を開始した。反応時の圧力は2.5 MPa であった。60分後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。上記の方法により定量したところ廃ダイズ油の転化率は35重量%であった。結果を表2に示す。

【0052】比較例5

酢酸メチルを溶媒とし、廃ダイズ油0.095 g と大過剰のナトリウムメチラートを80°C、8時間反応させた。廃ダイズ油の転化率は100重量%で、0.033 g の脂肪酸メチルエステルが得られた。脂肪酸メチルエステル以外に0.017 g の脂肪酸が生成していた。

【0053】

	温度(°C)	圧力(MPa)	時間(分)	メタノール比	廃ダイズ油転化率(重量%)	廃ダイズ油仕込み量(g)	メタノール仕込み量(g)
実施例10	300	10	30	400	100	0.398	5.734
実施例11	250	10	60	300	100	0.367	3.737
実施例12	240	10	30	300	74	0.305	3.759
比較例3	180	4	60	300	30	0.325	3.738
実施例13	300	9	30	75	60	2.117	5.991
比較例4	200	2.5	60	120	35	0.35	1.508

オートクレーブは縦置きで反応

【0054】実施例10～13、比較例3、4の反応は、オートクレーブの底を下にしてサンドバスに入れて反応を行った。この方法で行うと、油脂とメタノールの接触面積は小さくなり、接触面積の大きい横置きで反応を行った場合に比較し、反応性は低くなつた。

【0055】

※【発明の効果】本発明によれば、油脂とアルコールから、簡便な方法で、高収率で脂肪酸エステルを製造する方法および該脂肪酸エステルを含む燃料等を提供することができる。本発明の方法を廃油脂に適用すれば、廃油脂から、有用な燃料等が簡便に製造でき、資源の再利用、公害防止の観点から有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 岡田 文男

愛媛県新居浜市新田町3丁目1番39号 愛
媛ゼネラルサービス株式会社内

F ターム(参考) 4H006 AA02 AA03 AB40 AB60 AC48

BA02 BA06 BA10 BA29 BA30

BA32 BA90 BC10 BC11 BT12

KA03

4H013 CE03

4H059 BA12 BA30 BB02 BB03 BC03

BC13 CA36 CA72 CA73 CA94

EA21 EA40